

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
17. Mai 2001 (17.05.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/34106 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: A61K 7/13

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/10125

(22) Internationales Anmeldedatum:  
14. Oktober 2000 (14.10.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 51 134.9 23. Oktober 1999 (23.10.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF  
AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf  
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÖLLER, Hin-  
rich [DE/DE]; Haydnstrasse 27, 40789 Monheim (DE).

OBERKOBUSCH, Doris [DE/DE]; Auf'm Rott 81,  
40591 Düsseldorf (DE). HÖFFKES, Horst [DE/DE];  
Carlo-Schmid-Strasse 113, 40595 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, CN, CZ,  
HU, JP, NO, PL, RU, SK, US, VN.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE).

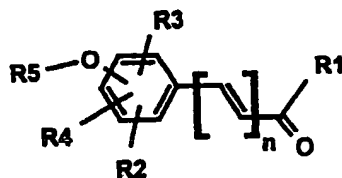
Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen.

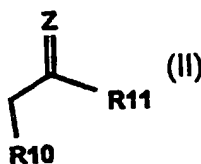
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: AGENT FOR COLOURING KERATIN CONTAINING FIBRES

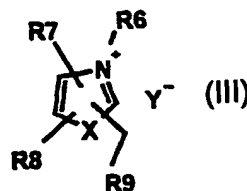
(54) Bezeichnung: MITTEL ZUM FÄRZEN VON KERATINHALTIGEN FASERN



(I)



(II)



(III)

(57) Abstract: An agent for colouring keratin containing fibres, in particular human hair, is disclosed, which comprises at least one combination of aromatic aldehydes, or ketones of formula (I) and CH-active compounds of formula (II) and/or (III) and/or reaction products of these compounds.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, beansprucht, enthaltend mindestens eine Kombination aus aromatischen Aldehyden bzw. Ketonen mit der Formel (I), und CH-aktiven Verbindungen mit den Formeln (II) und/oder (III), und/oder Reaktionsprodukte aus diesen Verbindungen.

WO 01/34106 A1

"Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern"

Die Erfindung betrifft ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, das eine Kombination aus aromatischen Aldehyden bzw. Ketonen und CH-aktiven Verbindungen enthält, die Verwendung dieser Kombination als färbende Komponente in Haarfärbemitteln sowie ein Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren.

Für das Färben von keratinhaltigen Fasern, z. B. Haaren, Wolle oder Pelzen, kommen im allgemeinen entweder direktziehende Farbstoffe oder Oxidationsfarbstoffe, die durch oxidative Kupplung einer oder mehrerer Entwicklerkomponenten untereinander oder mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten entstehen, zur Anwendung. Kuppler- und Entwicklerkomponenten werden auch als Oxidationsfarbstoffvorprodukte bezeichnet.

Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolon-derivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

Spezielle Vertreter sind beispielsweise p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, p-Aminophenol, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazolon-5, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin und 2,5,6-Triamino-4-hydroxypyrimidin.

Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone, m-Aminophenole und substituierte Pyridinderivate verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere  $\alpha$ -Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-Amino-4-(2-hydroxyethylamino)-anisole (Lehmans Blau), 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5,

2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 3-Amino-6-methoxy-2-methylamino-pyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin.

Bezüglich weiterer üblicher Farbstoffkomponenten wird ausdrücklich auf die Reihe "Dermatology", herausgeben von Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, Bd. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kap. 7, Seiten 248 - 250 (Direktziehende Farbstoffe), und Kap. 8, Seiten 264 - 267 (Oxidationsfarbstoffe), sowie das "Europäische Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996, herausgegeben von der Europäischen Kommission, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband der deutschen Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

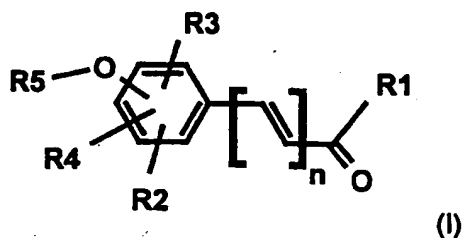
Mit Oxidationsfarbstoffen lassen sich zwar intensive Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften erzielen, die Entwicklung der Farbe geschieht jedoch i.a. unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln wie z. B.  $H_2O_2$ , was in einigen Fällen Schädigungen der Faser zur Folge haben kann. Desweiteren können einige Oxidationsfarbstoffvorprodukte bzw. bestimmte Mischungen von Oxidationsfarbstoffvorprodukten bisweilen bei Personen mit empfindlicher Haut sensibilisierend wirken. Direktziehende Farbstoffe werden unter schonenderen Bedingungen appliziert, ihr Nachteil liegt jedoch darin, daß die Färbungen häufig nur über unzureichende Echtheitseigenschaften verfügen.

Die Verwendung der unten näher beschriebenen Kombination aus aromatischen Aldehyden bzw. Ketonen und CH-aktiven Verbindungen zum Färben von keratinhaltigen Fasern ist bislang nicht bekannt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Färbemittel für Keratinfasern, insbesondere menschliche Haare, bereitzustellen, die hinsichtlich der Farbtiefe, der Grauabdeckung und den Echtheitseigenschaften qualitativ den üblichen Oxidationshaarfärbemitteln mindestens gleichwertig sind, ohne jedoch unbedingt auf Oxidationsmittel wie z. B.  $H_2O_2$  angewiesen zu sein. Darüber hinaus dürfen die Färbemittel kein oder lediglich ein sehr geringes Sensibilisierungspotential aufweisen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die Kombination aus den in der Formel I dargestellten aromatischen Aldehyden beziehungsweise Ketonen und CH-aktiven Verbindungen der Formeln II und/oder III sich auch in Abwesenheit von oxidierenden Agentien hervorragend zum Färben von keratinhaltigen Fasern eignen. Sie ergeben Ausfärbungen mit hervorragender Brillanz und Farbtiefe und führen zu vielfältigen Farbnuancen. Der Einsatz von oxidierenden Agenzien soll dabei jedoch nicht prinzipiell ausgeschlossen werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend eine Kombination aus aromatischen Aldehyden bzw. Ketonen mit der Formel I,



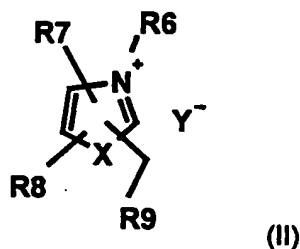
in der  $R^1$  ein Wasserstoffatom, eine  $C_{1-4}$ -Alkyl- oder eine Arylgruppe ist,

$R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine  $C_{1-4}$ -Alkylgruppe, ein Halogenatom, eine Hydroxy-,  $C_{1-4}$ -Alkoxy- oder Nitrogruppe bedeuten und zwei dieser Gruppen auch für einen ankondensierten aromatischen Ring stehen können,

$R^5$  ein Wasserstoffatom, eine  $C_{1-4}$ -Alkyl-,  $C_{2-4}$ -Hydroxyalkyl-,  $C_{1-4}$ -Alkenyl- oder Arylgruppe bedeutet oder gemeinsam mit  $R^2$ ,  $R^3$  oder  $R^4$  einen ankondensierten fünf- bis siebengliedrigen heterocyclischen Ring bildet, oder gemeinsam mit dem Sauerstoffatom eine Olatgruppe bildet, deren negative Ladung durch ein Alkali- oder Ammoniumion ausgeglichen ist, und

$n$  für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

und CH-aktiven Verbindungen mit den Formeln II und/oder III,



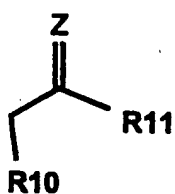
in der  $R^6$  eine  $C_{1-10}$ -Alkyl-,  $C_{2-4}$ -Alkenyl-,  $C_{2-4}$ -Hydroxyalkyl-,  $C_{2-4}$ -Carboxyalkyl-,  $C_{2-4}$ -Sulfoalkyl- oder Aralkylgruppe ist,

$R^7$  und  $R^8$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine  $C_{1-4}$ -Alkylgruppe, ein Halogenatom, eine Hydroxy-,  $C_{1-4}$ -Alkoxy- oder Nitrogruppe bedeuten oder zusammen einen ankondensierten aromatischen Ring bilden,

$R^9$  ein Wasserstoffatom, eine  $C_{1-4}$ -Alkyl- oder eine Arylgruppe,

X ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, die Gruppe  $-\text{CH}=\text{CH}-$  oder  $>\text{N}-R^{12}$ , in der  $R^{12}$  für eine  $C_{1-4}$ -Alkyl-,  $C_{2-4}$ -Carboxyalkyl-,  $C_{2-4}$ -Sulfoalkyl-,  $C_{2-4}$ -Sulfoxyalkyl-,  $C_{2-4}$ -Hydroxyalkyl- oder Aralkylgruppe steht, ist und

Y für ein Anion steht, das ausgewählt ist aus Halogenid,  $C_{1-4}$ -Alkylsulfat,  $C_{1-4}$ -Alkylsulfonat, Arensulfonat,  $C_{1-4}$ -Perfluoralkylsulfat, Tetrafluorborat, Perhalogenat, Sulfat, Hydrogensulfat oder Carboxylat,



in der  $R^{10}$  für eine  $C_{1-4}$ -Acylgruppe, Aroyl-,  $C_{1-4}$ -Alkylsulfonyl-,  $C_{1-4}$ -Alkylsulfinyl-,  $C_{1-4}$ -Alkylamino-, Di- $C_{1-4}$ -Alkylamino-, Vinylcarbonyl-, Methinimino-, Nitril-, Ester- oder Carbonsäureamidgruppe, die ggf. durch  $C_{1-4}$ -Alkyl-,  $C_{2-4}$ -Hydroxyalkyl- oder Arylgruppen substituiert sein kann, steht und

$R^{11}$  für eine  $C_{1-4}$ -Acyl-,  $C_{1-4}$ -Alkoxy-,  $C_{1-4}$ -Alkylamino-,  $C_{1-4}$ -Acylamino- oder Di- $C_{1-4}$ -alkylaminogruppe steht,

wobei die Reste  $R^{10}$  und  $R^{11}$  gemeinsam mit dem Restmolekül einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Heterocyclen aus der Reihe der Thiazolidin-2,5-dione, Thiazolidin-2-thion-5-one, Perhydropyrimidin-2,4,6-trione, Perhydropyrimidin-2-thion-4,6-dione,

Cyclopentan-1,3-dione, Cyclohexan-1,3-dione, Indan-1,3-dione, 2-Pyrazolin-5-one, 1,2-Dihydro-6-hydroxy-2-hydroxypyridine, Benzothiazin-3-one oder deren Enolester bilden können, und

Z für Sauerstoff, Schwefel oder die Dicyanmethylen-Gruppe steht, und/oder Reaktionsprodukte aus diesen Verbindungen mit den Formeln I und II und/oder III.

Unter keratinhaltigen Fasern sind Wolle, Pelze, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Färbemittel können prinzipiell aber auch zum Färben anderer Naturfasern, wie z. B. Baumwolle, Jute, Sisal, Leinen oder Seide, modifizierter Naturfasern, wie z. B. Regeneratcellulose, Nitro-, Alkyl- oder Hydroxyalkyl- oder Acetylcellulose und synthetischer Fasern, wie z. B. Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan- und Polyesterfasern verwendet werden.

Bevorzugt eingesetzte Verbindungen mit der Formel I sind z. B. Salicylaldehyd, 3-Hydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxybenzaldehyd, o-Anisaldehyd, m-Anisaldehyd, p-Anisaldehyd, 4-Hydroxy-3-methylbenzaldehyd, 2-Hydroxy-3-methylbenzaldehyd, 2-Hydroxy-5-methylbenzaldehyd, 2-Hydroxy-4-methylbenzaldehyd, 2,3-Dihydroxybenzaldehyd, 2,5-Dihydroxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxybenzaldehyd, 2,4-Dihydroxybenzaldehyd, 3,5-Dihydroxybenzaldehyd, 2,3-Dihydrobenzo[b]furan-5-carboxaldehyd, Piperonal, 4-Ethoxybenzaldehyd, 3,5-Dimethyl-4-hydroxybenzaldehyd, Vanillin, Isovanillin, 2,3,4-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4,5-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4,6-Trihydroxybenzaldehyd, 3,4,5-Trihydroxybenzaldehyd, 3-Chlor-4-hydroxybenzaldehyd, 2,4-Dimethoxybenzaldehyd, 2,5-Dimethoxybenzaldehyd, 2,6-Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxy-5-methoxybenzaldehyd, 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd, 4-Hydroxy-1-naphthaldehyd, 1-Hydroxy-2-naphthaldehyd, 2-Methoxy-1-naphthaldehyd, 4-Methoxy-1-naphthaldehyd, 2-Hydroxyacetophenon, 4-Hydroxyacetophenon, 2,4-Dihydroxyacetophenon, 2-Hydroxyzimtaldehyd, 4-Hydroxyzimtaldehyd, 2,4-Dihydroxyzimtaldehyd, 4-Hydroxybenzylidenaceton, 4-Hydroxy-3-methoxybenzylidenaceton, 4-Hydroxy-3-methoxyzimtaldehyd (Coniferylaldehyd), 3,5-Dimethoxy-4-hydroxyzimtaldehyd, 4-Hydroxycinnamylidenacetaldehyd, 4-Methoxycinnamylidenacetaldehyd sowie deren beliebigen Gemische.

Als Beispiele für bevorzugt eingesetzte Verbindungen mit der Formel II können genannt werden: 1,4-Dimethylchinolinium-, 1,2-Dimethylchinolinium-, 1,4-Dimethylpyridinium-, 1,2-Dimethylpyridinium-, 2,4,6-Trimethylpyrilium-, 2-Methyl-1-ethylchinolinium-, 2,3-Dimethylisochinolinium-, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-, 2,3-Dimethylbenzothiazolium-, 2,3-Dimethyl-6-nitrobenzothiazolium-, 3-Benzyl-2-benzothiazolium-, 2-Methyl-3-propylbenzothiazolium-, 2,4-Dimethyl-3-ethylthiazolium-, 3-(2-Carboxyethyl)-2,5-dimethylbenzothiazolium-, 1,2,3-Trimethylbenzimidazolium-, 5,6-Dichlor-1,3-diethyl-2-methylbenzimidazolium-, 3-Ethyl-2-methylbenzothiazolium-, 3-Ethyl-2-methylnaphtho[1,2-d]thiazolium-, 5-Chlor-3-ethyl-2-methylbenzothiazolium-, 3-Ethyl-2-methylbenzoxazolium-Salze, die z. B. als Chloride, Bromide, Iodide, Methansulfonate, Benzolsulfonate, p-Toluolsulfonate, Trifluormethansulfonate, Methylsulfate, Tetrafluorborate vorliegen können, sowie 2-Methyl-3-(3-sulfopropyl)-benzothiazolium-hydroxid, inneres Salz, 4-Methyl-1-(3-sulfopropyl)-pyridinium-hydroxid, inneres Salz, 4-Methyl-1-(3-sulfopropyl)-chinolinium-hydroxid, inneres Salz, 5-Methoxy-2-methyl-3-(3-sulfopropyl)-benzothiazolium-hydroxid, inneres Salz und beliebige Gemische der voranstehenden.

Beispiele für Verbindungen mit der Formel III sind Rhodanin, Rhodanin-3-essigsäure, Barbitursäure, Thiobarbitursäure, 1,3-Dimethyl-, 1,3-Diethylthiobarbitursäure, Oxindol, 3-Indoxylacetat, Cumaranon, 1-Methyl-3-phenylpyrazolinon, Indan-1,3-dion, Cyclopentan-1,3-dion, 1,2-Dihydro-1-ethyl-6-hydroxy-4-methyl-2-oxo-3-pyridincarbonitril, 1-Dicyanmethylenindan, 1-Dicyanmethylenindan-3-on und beliebige Gemische der voranstehenden.

Beispiele für Reaktionsprodukte der Verbindungen mit den Formel I und II und/oder III sind 4-[(1-Methyl-4(1H)-pyridinyliden)-ethyliden]-2,5-cyclohexadien-1-on, 4-(4-Hydroxystyryl)-1-pyridinium-3-propyl-sulfonat, 2-(4-Hydroxystyryl)-1-methylpyridinium-iodid, 4-(4-Methoxystyryl)-1-methylpyridinium-iodid, 2-(4-Methoxystyryl)-1-methylpyridinium-iodid, 1-Ethyl-2-(4-hydroxystyryl)-pyridinium-iodid, 1-Methyl-4-(3,4-methylendioxystyryl)-pyridinium-iodid, 2-(4-Ethoxystyryl)-1-methylpyridinium-iodid, 1-Ethyl-2-(4-methoxystyryl)-pyridinium-iodid, 1-Methyl-2-(4-hydroxy-3-methoxystyryl)-pyridinium-iodid, 1-Ethyl-2-(3,4-methylendioxystyryl)-pyridinium-iodid, 1-Ethyl-4-(3,4-methylendioxystyryl)-chinolinium-iodid, 4-(3,4-Dimethoxystyryl)-1-methylchinolinium-iodid, 1-Ethyl-4-(4-hydroxystyryl)-chinolinium-iodid, 1-Ethyl-2-(4-hydroxystyryl)-chinolinium-iodid sowie beliebige Gemische der voranstehenden.

Diese Substanzen sind zum großen Teil literaturbekannt oder im Handel erhältlich oder nach bekannten Syntheseverfahren herstellbar.

Die voranstehend genannten Verbindungen mit der Formel I, Formel II bzw. Formel III werden vorzugsweise in den erfindungsgemäßen Mitteln jeweils in einer Menge von 0,03 bis 65 mmol, insbesondere von 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, verwendet. Weiterhin kann es erfindungsgemäß besonders bevorzugt sein, die Verbindung der Formel I einerseits und die CH-aktiven Verbindungen der Formel II und oder III andererseits im molaren Mengenverhältnis von 2 : 1 bis 1 : 2, insbesondere etwa äquimolar, einzusetzen.

Sie können als direktziehende Färbemittel oder in Gegenwart von üblichen Oxidationsfarbstoffvorprodukten eingesetzt werden.

Färbemittel, die als färbende Komponente die erfindungsgemäße Kombination allein enthalten, werden bevorzugt für Färbungen im Gelb-, Orange-, Rot- und Violettbereich eingesetzt.

Zur Erlangung weiterer und intensiverer Ausfärbungen können die erfindungsgemäßen Mittel können zusätzlich Farbverstärker enthalten. Die Farbverstärker sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Piperidin, Piperidin-2-carbonsäure, Piperidin-3-carbonsäure, Piperidin-4-carbonsäure, Pyridin, 2-Hydroxypyridin, 3-Hydroxypyridin, 4-Hydroxypyridin, Imidazol, 1-Methylimidazol, Histidin, Pyrrolidin, Prolin, Pyrrolidon, Pyrrolidon-5-carbonsäure, Pyrazol, 1,2,4-Triazol, Piperazidin, deren Derivate sowie deren physiologisch verträglichen Salzen.

Die voranstehend genannten Farbverstärker können in einer Menge von jeweils 0,03 bis 65, insbesondere 1 bis 40 mmol, jeweils bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, eingesetzt werden.

In allen Färbemitteln können auch mehrere verschiedene Kombinationen aus den Verbindungen mit den Formeln I, II und/oder III gemeinsam zum Einsatz kommen;



ebenso können auch mehrere verschiedene Farbverstärker gemeinsam verwendet werden.

Auf die Anwesenheit von Oxidationsmitteln, z. B.  $H_2O_2$ , kann dabei verzichtet werden. Es kann jedoch u. U.. wünschenswert sein, den erfindungsgemäßen Mitteln zur Erzielung der Nuancen, die heller als die zu färbende keratinhaltige Faser sind, Wasserstoffperoxid oder andere Oxidationsmittel zuzusetzen. Oxidationsmittel werden in der Regel in einer Menge von 0,01 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Anwendungslösung, eingesetzt. Ein für menschliches Haar bevorzugtes Oxidationsmittel ist  $H_2O_2$ .

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Färbemittel zur weiteren Modifizierung der Farbnuancen neben den erfindungsgemäß enthaltenen Verbindungen zusätzlich übliche direktziehende Farbstoffe, z. B. aus der Gruppe der Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Anthrachinone oder Indophenole, wie z. B. die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen sowie Pikraminsäure 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, 4-N-Ethyl-1,4-bis(2'-hydroxyethylamino)-2-nitrobenzol-hydrochlorid und 1-Methyl-3-nitro-4-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol. Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch in der Natur vorkommende Farbstoffe wie beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten.

Es ist nicht erforderlich, daß die erfindungsgemäß enthaltenen Verbindungen der Formeln I, II und III oder die fakultativ enthaltenen Farbverstärker und direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Färbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzel-

nen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel ergeben bereits bei physiologisch verträglichen Temperaturen von unter 45°C intensive Färbungen. Sie eignen sich deshalb besonders zum Färben von menschlichen Haaren. Zur Anwendung auf dem menschlichen Haar können die Färbemittel üblicherweise in einen wasserhaltigen kosmetischen Träger eingearbeitet werden. Geeignete wasserhaltige kosmetische Träger sind z. B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen wie z. B. Shampoos oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf den keratinhaltigen Fasern geeignet sind. Falls erforderlich ist es auch möglich, die Färbemittel in wasserfreie Träger einzuarbeiten.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Färbemittel alle in solchen Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Färbemittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel  $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$ , in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und  $x = 0$  oder 1 bis 16 ist,

- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel  $R-O(CH_2-CH_2O)_x-SO_3H$ , in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und  $x = 0$  oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykolether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Citronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2 bis 15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten  $C_8$ - $C_{22}$ -Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine  $-COO^{(-)}$ - oder  $-SO_3^{(-)}$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethyl-

glycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer  $C_{8-18}$ -Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das  $C_{12-18}$ -Acylsarcosin.

Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykolethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykolethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- $C_{12-22}$ -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- $C_{8-22}$ -Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanamide.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammo-

niumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid®S 18 erhältliche Stearylamidopropyldimethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepantex® vertriebenen Methylhydroxyalkyldialkoyloxyalkylammoniummethosulfate.

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat®100 dar, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei

Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingeengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymere, Acrylamid-Dimethyldiallylammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternierte Dimethylaminoethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Imidazoliniummethochlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol,
- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.-Butylacrylamid-Terpolymere,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z. B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Glucose und Maleinsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephaline, sowie Silikonöle,

- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Soja-protein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöle, Dimethylisobutylid und Cyclodextrine,
- Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine und Zink Omadine,
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothenensäure, Allantoin, Pyrrolidincarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,
- Cholesterin,
- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate, Imidazole, Tannine, Pyrrol,
- Trübungsmittel wie Latex,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische,  $N_2O$ , Dimethylether,  $CO_2$  und Luft sowie
- Antioxidantien.

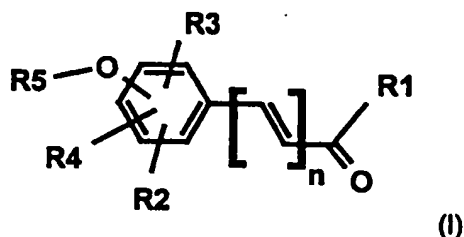
Die Bestandteile des wasserhaltigen Trägers werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel in für diesen Zweck üblichen Mengen eingesetzt; z. B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt.

Für das Färbeergebnis kann es vorteilhaft sein, den Färbemitteln Ammonium- oder Metallsalze zuzugeben. Geeignete Metallsalze sind z. B. Formiate, Carbonate, Halogenide, Sulfate, Butyrate, Valeriate, Capronate, Acetate, Lactate, Glykolate, Tartrate, Citrate, Gluconate, Propionate, Phosphate und Phosphonate von Alkalimetallen, wie Kalium, Na-

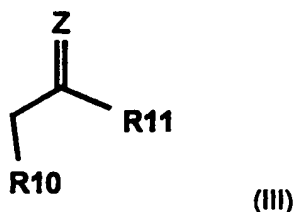
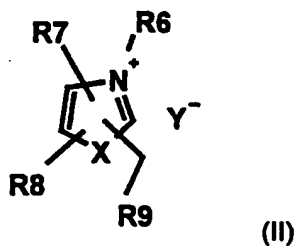
trium oder Lithium, Erdalkalimetallen, wie Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium, oder von Aluminium, Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer oder Zink, wobei Natriumacetat, Lithiumbromid, Calciumbromid, Calciumgluconat, Zinkchlorid, Zinksulfat, Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat, Ammoniumcarbonat, -chlorid und -acetat bevorzugt sind. Diese Salze sind vorzugsweise in einer Menge von 0,03 bis 65, insbesondere von 1 bis 40, mmol bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten.

Der pH-Wert der gebrauchsfertigen Färbesubereitungen liegt üblicherweise zwischen 2 und 12, vorzugsweise zwischen 4 und 10.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung von einer Kombination aus aromatischen Aldehyden bzw. Ketonen mit der Formel I,



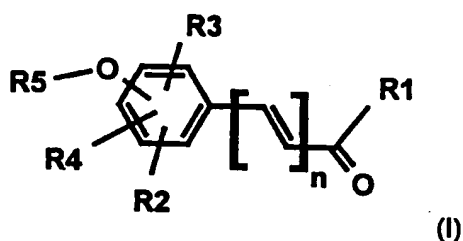
in der  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $Q$  und  $n$  wie oben definiert sind, und CH-aktiven Verbindungen mit den Formeln II und/oder III.



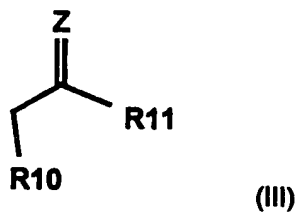
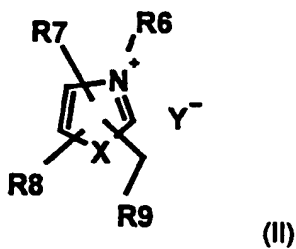


in der  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $X$ ,  $Y$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  und  $Z$  wie oben definiert sind,  
und/oder von Reaktionsprodukten aus diesen Verbindungen als eine färbende Komponente in Oxidationshaarfärbemitteln.

Noch ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, worin ein Färbemittel, enthaltend eine Kombination aus aromatischen Aldehyden bzw. Ketonen mit der Formel I,



in der  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $Q$  und  $n$  wie oben definiert sind,  
und CH-aktiven Verbindungen mit den Formeln II und/oder III.



in der  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $X$ ,  $Y$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  und  $Z$  wie oben definiert sind,

sowie übliche kosmetische Inhaltsstoffe, auf die keratinhaltigen Fasern aufgebracht, einige Zeit, üblicherweise ca. 30 Minuten, auf der Faser belassen und anschließend wieder ausgespült oder mit einem Shampoo ausgewaschen wird.

Die aromatischen Aldehyde bzw. Ketone der Formel I und die CH-aktiven Verbindungen mit den Formeln II und/oder III können entweder gleichzeitig auf das Haar aufgebracht werden oder aber auch nacheinander, wobei es unerheblich ist, welche der beiden Komponenten zuerst aufgetragen wird. Die fakultativ enthaltenen Ammonium- oder Metallsalze können dabei der ersten oder der zweiten Komponente zugesetzt werden. Zwischen dem Auftragen der ersten und der zweiten Komponente können bis zu 30 Minuten Zeitabstand liegen. Auch eine Vorbehandlung der Fasern mit der Salzlösung ist möglich.

Die aromatischen Aldehyde beziehungsweise Ketone der Formel I und die CH-aktiven Verbindungen mit den Formeln II und/oder III können entweder getrennt oder zusammen gelagert werden, entweder in einer flüssigen bis pastösen Zubereitung (wäßrig oder wasserfrei) oder als trockenes Pulver. Bei der getrennten Lagerung werden die Komponenten erst unmittelbar vor der Anwendung miteinander innig vermischt. Bei der trockenen Lagerung wird vor der Anwendung üblicherweise eine definierte Menge warmen (30 bis 80°C) Wassers hinzugefügt und eine homogene Mischung hergestellt.

### Beispiele

#### **Herstellung einer Färbelösung**

Es wurde je eine Aufschlämmung von 5 mmol eines aromatischen Aldehyds oder Ketons mit der Formel I, 5 mmol einer CH-aktiven Verbindung mit der Formel II bzw. III in 25 ml Wasser bei 50°C hergestellt. Die Aufschlämmungen wurden nach Abkühlen auf 30°C miteinander vermischt, mit 5 mmol Natriumacetat, ggf. 5 mMol Piperidin und einem Tropfen einer 20-%igen Fettalkylethersulfat-Lösung versetzt und mit verdünnter NaOH oder Salzsäure der pH-Wert entsprechend eingestellt. Die Ausfärbungen wurden bei pH 6,00 durchgeführt, es sei denn es ist etwas anderes vermerkt.

Wenn Reaktionsprodukte aus den Verbindungen der Formel I und Verbindungen der Formeln II bzw. III eingesetzt wurden, wurden 5 mMol dieses Reaktionsproduktes in 50 ml Wasser aufgeschlämmt oder gelöst.

In diese Färbemischung wurde bei 30°C 30 Minuten lang eine Strähne zu 90% ergrauten, nicht vorbehandelten Menschenhaares eingebracht. Die Strähne wurde dann 30 Sek. mit lauwarmem Wasser gespült, mit warmer Luft getrocknet und anschließend ausgekämmt.

Die jeweiligen Farbnuancen und Farbtiefen sind in den nachfolgenden Tabellen wiedergegeben.

Die Farbtiefe wurde dabei nach folgender Skala bewertet:

-	:	keine oder eine sehr blasse Ausfärbung
(+)	:	schwache Intensität
+	:	mittlere Intensität
+(+)	:	mittlere bis starke Intensität
++	:	starke Intensität
++(+)	:	starke bis sehr starke Intensität
+++	:	sehr starke Intensität

**Tabelle 1**

<b>Aldehyd bzw. Keton der Formel I</b>	<b>Verbindung mit der Formel II oder III</b>	<b>Farbe</b>	<b>Intensität</b>
4-Hydroxy-3-methoxyzimtaldehyd	1-Ethyl-2-methylnaphtho[1,2-d]-thiazolium-p-toluolsulfonat	braunrot	++(+)
4-Hydroxy-3-methoxyzimtaldehyd	2,4,6-Trimethylpyrylium-tetrafluorborat	orange-braun	++(+)
4-Hydroxy-3-methoxyzimtaldehyd <sup>1</sup>	1-Dicyanmethylenindan	orange	++(+)
4-Hydroxy-3-methoxyzimtaldehyd <sup>1</sup>	2H-1,4-Benzothiazin-3(4H)-on	orange	++(+)
4-Hydroxy-3-methoxyzimtaldehyd	3-Ethyl-2-methylbenzoxazolium-iodid	orange (leuchtend)	++
4-Hydroxy-3-methoxyzimtaldehyd <sup>1</sup>	3-Ethyl-2-methylbenzoxazolium-iodid	braun-orange	++
4-Hydroxybenzaldehyd	1-Ethyl-2-methylchinolinium-iodid	goldgelb	++
4-Hydroxybenzaldehyd	1-Ethyl-2-methylchinolinium-iodid	goldgelb	++
4-Hydroxybenzaldehyd	3-Ethyl-2-methylbenzothiazolium-iodid	leuchtend orange-rot	++(+)
4-Hydroxynaphthaldehyd	1-Ethyl-4-methylchinolinium-iodid	braun-gelb	+

<sup>1</sup> Ausfärbung bei pH 9,00 und unter Zusatz einer äquimolaren Menge von Piperidin als Farbverstärker

Fortsetzung Tabelle 1:

Aldehyd bzw. Keton der Formel I	Verbindung mit der Formel II oder III	Farbe	Intensität
4-Hydroxynaphthaldehyd	3-Ethyl-2-methylbenzothiazolium-iodid	rotviolett	+++
4-Hydroxynaphthaldehyd	1-Ethyl-2-methylnaphtho[1,2-d]-thiazolium-p-toluolsulfonat	grau-grün	+(+)
4-Hydroxy-3-methoxyzimtaldehyd	1-Ethyl-2-methylchinolinium-iodid	orange	++
4-Hydroxy-3-methoxyzimtaldehyd	1-Ethyl-4-methyl-chinolinium-iodid	orange-braun	++
4-Hydroxy-3-methoxyzimtaldehyd	3-Ethyl-2-methylbenzothiazolium-iodid	violettrot	+++
Vanillin	1-Ethyl-2-methylchinolinium-iodid	braun-gelb	+(+)
Vanillin	1-Ethyl-4-methylchinolinium-iodid	orange-gelb	+
Vanillin	3-Ethyl-2-methylbenzothiazolium-iodid	neutral-rot	++(+)
Vanillin	1,2 Diemethylnaphtho[1,2-d]-thiazolium-p-toluolsulfonat	braun-orange	++

**Tabelle 2**

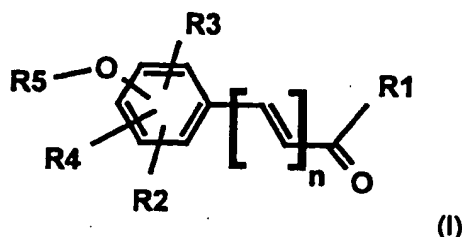
Ausfärbungen mit Reaktionsprodukten der Verbindungen mit der Formel I und II

4-Hydroxybenzaldehyd + 1,4-Dimethylpyridiniumsalz, deprotoniert

Reaktionsprodukt	Farbe	Intensität	pH-Wert
4-[1-methyl-4-(1H)-pyridinyliden]-ethyliden-2,5-cyclohexadien-1-on	orange-gelb	+(+)	6,0
3-Ethyl-2-(4-hydroxystyryl)-benzothiazolium-iodid	leuchtend orange	++	6,0

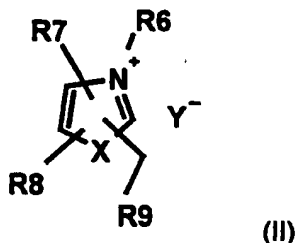
### Patentansprüche

1. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend als färbende Komponente eine Kombination aus aromatischen Aldehyden bzw. Ketonen mit der Formel I,



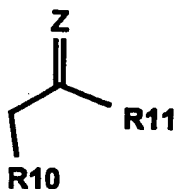
in der R<sup>1</sup> ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1-4</sub>-Alkyl- oder eine Arylgruppe ist,  
 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1-4</sub>-Alkylgruppe, ein Halogenatom, eine Hydroxy-, C<sub>1-4</sub>-Alkoxy- oder Nitrogruppe bedeuten und zwei dieser Gruppen auch für einen ankondensierten aromatischen Ring stehen können,  
 R<sup>5</sup> ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1-4</sub>-Alkyl-, C<sub>2-4</sub>-Hydroxyalkyl-, C<sub>1-4</sub>-Alkenyl- oder Arylgruppe bedeutet oder gemeinsam mit R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> oder R<sup>4</sup> einen ankondensierten fünf- bis siebengliedrigen heterocyclischen Ring bildet, oder gemeinsam mit dem Sauerstoffatom eine Olatgruppe bildet, deren negative Ladung durch ein Alkali- oder Ammoniumion ausgeglichen ist, und  
 n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

und CH-aktiven Verbindungen mit den Formeln II und/oder III,



in der R<sup>6</sup> eine C<sub>1-10</sub>-Alkyl-, C<sub>2-4</sub>-Alkenyl-, C<sub>2-4</sub>-Hydroxyalkyl-, C<sub>2-4</sub>-Carboxyalkyl-, C<sub>2-4</sub>-Sulfoalkyl- oder Aralkylgruppe ist,

$R^7$  und  $R^8$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine  $C_{1-4}$ -Alkylgruppe, ein Halogenatom, eine Hydroxy-,  $C_{1-4}$ -Alkoxy- oder Nitrogruppe bedeuten oder zusammen einen ankondensierten aromatischen Ring bilden,  $R^9$  ein Wasserstoffatom, eine  $C_{1-4}$ -Alkyl- oder eine Arylgruppe, X ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, die Gruppe  $-CH=CH-$  oder  $>N-R^{12}$ , in der  $R^{12}$  für eine  $C_{1-4}$ -Alkyl-,  $C_{2-4}$ -Carboxyalkyl-,  $C_{2-4}$ -Sulfoalkyl-,  $C_{2-4}$ -Sulfoxyalkyl-,  $C_{2-4}$ -Hydroxyalkyl- oder Aralkylgruppe steht, ist und Y für ein Anion steht, das ausgewählt ist aus Halogenid,  $C_{1-4}$ -Alkylsulfat,  $C_{1-4}$ -Alkansulfonat, Arensulfonat,  $C_{1-4}$ -Perfluoralkansulfat, Tetrafluorborat, Perhalogenat, Sulfat, Hydrogensulfat oder Carboxylat,



in der  $R^{10}$  für eine  $C_{1-4}$ -Acylgruppe, Aroyl-,  $C_{1-4}$ -Alkylsulfonyl-,  $C_{1-4}$ -Alkylsulfinyl-,  $C_{1-4}$ -Alkylamino-, Di- $C_{1-4}$ -Alkylamino-, Vinylcarbonyl-, Methinimino-, Nitril-, Ester- oder Carbonsäureamidgruppe, die ggf. durch  $C_{1-4}$ -Alkyl-,  $C_{2-4}$ -Hydroxyalkyl- oder Arylgruppen substituiert sein kann, steht und  $R^{11}$  für eine  $C_{1-4}$ -Acyl-,  $C_{1-4}$ -Alkoxy-,  $C_{1-4}$ -Alkylamino-,  $C_{1-4}$ -Acylamino- oder Di- $C_{1-4}$ -alkylaminogruppe steht, wobei die Reste  $R^{10}$  und  $R^{11}$  gemeinsam mit dem Restmolekül einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Heterocyclus aus der Reihe der Thiazolidin-2,5-dione, Thiazolidin-2-thion-5-one, Perhydropyrimidin-2,4,6-trione, Perhydropyrimidin-2-thion-4,6-dione, Cyclopentan-1,3-dione, Cyclohexan-1,3-dione, Indan-1,3-dione, 2-Pyrazolin-5-one, 1,2-Dihydro-6-hydroxy-2-hydroxypyridine, Benzothiazin-3-one oder deren Enolester bilden können, Z für Sauerstoff, Schwefel oder die Dicyanmethylen-Gruppe steht, und/oder Reaktionsprodukte aus diesen Verbindungen.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen mit der Formel I Salicylaldehyd, 3-Hydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxybenzaldehyd, o-Anisaldehyd



hyd, m-Anisaldehyd, p-Anisaldehyd, 4-Hydroxy-3-methylbenzaldehyd, 2-Hydroxy-3-methylbenzaldehyd, 2-Hydroxy-5-methylbenzaldehyd, 2-Hydroxy-4-methylbenzaldehyd, 2,3-Dihydroxybenzaldehyd, 2,5-Dihydroxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxybenzaldehyd, 2,4-Dihydroxybenzaldehyd, 3,5-Dihydroxybenzaldehyd, 2,3-Dihydrobenzo[b]furan-5-carboxaldehyd, Piperonal, 4-Ethoxy-benzaldehyd, 3,5-Dimethyl-4-hydroxybenzaldehyd, Vanillin, Isovanillin, 2,3,4-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4,5-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4,6-Trihydroxybenzaldehyd, 3,4,5-Trihydroxybenzaldehyd, 3-Chlor-4-hydroxybenzaldehyd, 2,4-Dimethoxybenzaldehyd, 2,5-Dimethoxybenzaldehyd, 2,6-Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxy-5-methoxybenzaldehyd, 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd, 4-Hydroxy-1-naphthaldehyd, 1-Hydroxy-2-naphthaldehyd, 2-Methoxy-1-naphthaldehyd, 4-Methoxy-1-naphthaldehyd, 2-Hydroxyacetophenon, 4-Hydroxyacetophenon, 2,4-Dihydroxyacetophenon, 2-Hydroxymaltaldehyd, 4-Hydroxymaltaldehyd, 2,4-Dihydroxymaltaldehyd, 4-Hydroxy-benzylidenaceton, 4-Hydroxy-3-methoxybenzylidenaceton, 4-Hydroxy-3-methoxymaltaldehyd (Coniferylaldehyd), 3,5-Dimethoxy-4-hydroxymaltaldehyd, 4-Hydroxycinnamylidenacetaldehyd, 4-Methoxycinnamylidenacetaldehyd sowie deren beliebigen Gemische eingesetzt werden.

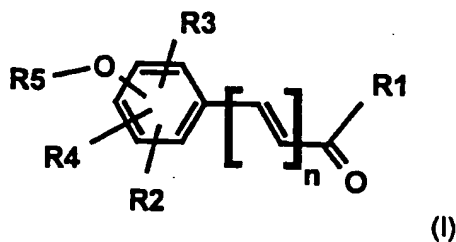
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als CH-aktive Verbindungen mit der Formel II 1,4-Dimethylchinolinium-, 1,2-Dimethylchinolinium-, 1,4-Dimethylpyridinium-, 1,2-Dimethylpyridinium-, 2,4,6-Trimethylpyrylium-, 2-Methyl-1-ethylchinolinium-, 2,3-Di-methylisochinolinium-, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-, 2,3-Dimethylbenzothiazolium-, 2,3-Dimethyl-6-nitrobenzothiazolium-, 3-Benzyl-2-benzothiazolium-, 2-Methyl-3-propylbenzothiazolium-, 2,4-Dimethyl-3-ethylthiazolium-, 3-(2-Carboxyethyl)-2,5-dimethylbenzothiazolium-, 1,2,3-Trimethylbenzimidazolium-, 5,6-Dichlor-1,3-diethyl-2-methylbenzimidazolium-, 3-Ethyl-2-methylbenzothiazolium-, 3-Ethyl-2-methylnaphtho[1,2-d]thiazolium-, 5-Chlor-3-ethyl-2-methylbenzothiazolium-, 3-Ethyl-2-methylbenzoxazolium-Salze, die z. B. als Chloride, Bromide, Iodide, Methansulfonate, Benzolsulfonate, p-Toluolsulfonate, Trifluormethansulfonate, Methylsulfate, Tetrafluorborate vorliegen können, sowie 2-Methyl-3-(3-sulfopropyl)-benzothiazolium-hydroxid, inneres Salz, 4-Methyl-1-(3-sulfopropyl)-pyridinium-hydroxid, inneres Salz, 4-Methyl-1-(3-sulfopropyl)-chinolinium-hydroxid, inneres Salz, 5-Methoxy-2-methyl-3-(3-sulfopropyl)-

benzothiazolium-hydroxid, inneres Salz und beliebige Gemische der voranstehenden eingesetzt werden.

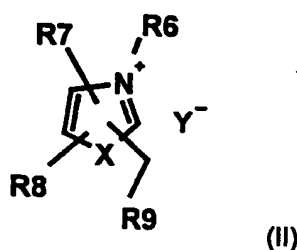
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als CH-aktive Verbindungen mit der Formel III Rhodanin, Rhodanin-3-essigsäure, Barbitursäure, Thiobarbitursäure, 1,3-Dimethyl-, 1,3-Diethylthiobarbitursäure, Oxindol, 3-Indoxylacetat, Cumaranon, 1-Methyl-3-phenylpyrazolinon, Indan-1,3-dion, Cyclopentan-1,3-dion, 1,2-Dihydro-1-ethyl-6-hydroxy-4-methyl-2-oxo-3-pyridincarbonitril, 1-Dicyanmethylenindan, 1-Dicyanmethylenindan-3-on und beliebige Gemische der voranstehenden eingesetzt werden.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsprodukte aus den Verbindungen mit den Formeln I und II und/oder III ausgewählt sind aus 4-[(1-Methyl-4(1H)-pyridinyliden)-ethyliden]-2,5-cyclohexadien-1-on, 4-(4-Hydroxystyryl)-1-pyridinium-3-propyl-sulfonat, 2-(4-Hydroxystyryl)-1-methylpyridinium-iodid, 4-(4-Methoxystyryl)-1-methylpyridinium-iodid, 2-(4-Methoxystyryl)-1-methylpyridinium-iodid, 1-Ethyl-2-(4-hydroxystyryl)-pyridinium-iodid, 1-Methyl-4-(3,4-methylendioxystyryl)-pyridinium-iodid, 2-(4-Ethoxystyryl)-1-methylpyridinium-iodid, 1-Ethyl-2-(4-methoxystyryl)-pyridinium-iodid, 1-Methyl-2-(4-hydroxy-3-methoxystyryl)-pyridinium-iodid, 1-Ethyl-2-(3,4-methylendioxystyryl)-pyridinium-iodid, 1-Ethyl-4-(3,4-methylendioxystyryl)-chinolinium-iodid, 4-(3,4-Dimethoxystyryl)-1-methylchinolinium-iodid, 1-Ethyl-4-(4-hydroxystyryl)-chinolinium-iodid, 1-Ethyl-2-(4-hydroxystyryl)-chinolinium-iodid und beliebigen Gemischen der voranstehenden.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die aromatischen Aldehyde bzw. Ketone mit der Formel I und die quaternären heterocyclischen Verbindungen mit der Formel II und die CH-aktiven Verbindungen mit der Formel III jeweils in einer Menge von 0,03 bis 65 mmol, insbesondere von 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten sind.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es Farbverstärker ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Piperidin, Piperidin-2-carbonsäure, Piperidin-3-carbonsäure, Piperidin-4-carbonsäure, Pyridin, 2-

Hydroxypyridin, 3-Hydroxypyridin, 4-Hydroxypyridin, Imidazol, 1-Methylimidazol, Histidin, Pyrrolidin, Prolin, Pyrrolidon, Pyrrolidon-5-carbonsäure, Pyrazol, 1,2,4-Triazol, Piperazidin oder deren beliebigen Gemischen enthält.

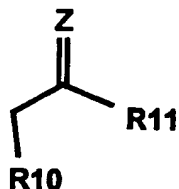
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es direkt ziehende Farbstoffe aus der Gruppe der Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Anthrachinone oder Indophenole vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel, enthält.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Ammonium- oder Metallsalze ausgewählt aus der Gruppe der Formiate, Carbonate, Halogenide, Sulfate, Butyrate, Valeriate, Capronate, Acetate, Lactate, Glykolate, Tartrate, Citrate, Gluconate, Propionate, Phosphate und Phosphonate von Alkalimetallen, wie Kalium, Natrium oder Lithium, Erdalkalimetallen, wie Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium, oder von Aluminium, Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer oder Zink, zugegeben werden.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es Oxidationsmittel, insbesondere  $H_2O_2$ , in einer Menge von 0,01 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Anwendungslösung, enthält.
11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es anionische, zwitterionische oder nichtionische Tenside enthält.
12. Verwendung von einer Kombination aus aromatischen Aldehyden bzw. Ketonen mit der Formel I,



in der  $R^1$  ein Wasserstoffatom, eine  $C_{1-4}$ -Alkyl- oder eine Arylgruppe ist,  
 $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine  $C_{1-4}$ -Alkylgruppe, ein Halogenatom, eine Hydroxy-,  $C_{1-4}$ -Alkoxy- oder Nitrogruppe bedeuten und zwei dieser Gruppen auch für einen ankondensierten aromatischen Ring stehen können,  
 $R^5$  ein Wasserstoffatom, eine  $C_{1-4}$ -Alkyl-,  $C_{2-4}$ -Hydroxyalkyl-,  $C_{1-4}$ -Alkenyl- oder Arylgruppe bedeutet oder gemeinsam mit  $R^2$ ,  $R^3$  oder  $R^4$  einen ankondensierten fünf- bis siebengliedrigen heterocyclischen Ring bildet, oder gemeinsam mit dem Sauerstoffatom eine Olatgruppe bildet, deren negative Ladung durch ein Alkali- oder Ammoniumion ausgeglichen ist, und  
 $n$  für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,  
 und CH-aktiven Verbindungen mit den Formeln II und/oder III,



in der  $R^6$  eine  $C_{1-10}$ -Alkyl-,  $C_{2-4}$ -Alkenyl-,  $C_{2-4}$ -Hydroxyalkyl-,  $C_{2-4}$ -Carboxyalkyl-,  $C_{2-4}$ -Sulfoalkyl- oder Aralkylgruppe ist,  
 $R^7$  und  $R^8$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine  $C_{1-4}$ -Alkylgruppe, ein Halogenatom, eine Hydroxy-,  $C_{1-4}$ -Alkoxy- oder Nitrogruppe bedeuten oder zusammen einen ankondensierten aromatischen Ring bilden,  
 $R^9$  ein Wasserstoffatom, eine  $C_{1-4}$ -Alkyl- oder eine Arylgruppe,  
 $X$  ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, die Gruppe  $-CH=CH-$  oder  $>N-R^{12}$ , in der  $R^{12}$  für eine  $C_{1-4}$ -Alkyl-,  $C_{2-4}$ -Carboxyalkyl-,  $C_{2-4}$ -Sulfoalkyl-,  $C_{2-4}$ -Sulfoxyalkyl-,  $C_{2-4}$ -Hydroxyalkyl- oder Aralkylgruppe steht, ist und  
 $Y^-$  für ein Anion steht, das ausgewählt ist aus Halogenid,  $C_{1-4}$ -Alkylsulfat,  $C_{1-4}$ -Alkansulfonat, Arensulfonat,  $C_{1-4}$ -Perfluoralkansulfat, Tetrafluorborat, Perhalogenat, Sulfat, Hydrogensulfat oder Carboxylat,



(III)

in der  $R^{10}$  für eine  $C_{1-4}$ -Acylgruppe, Aroyl-,  $C_{1-4}$ -Alkylsulfonyl-,  $C_{1-4}$ -Alkylsulfinyl-,  $C_{1-4}$ -Alkylamino-, Di- $C_{1-4}$ -Alkylamino-, Vinylcarbonyl-, Methinimino-, Nitril-, Ester- oder Carbonsäureamidgruppe, die ggf. durch  $C_{1-4}$ -Alkyl-,  $C_{2-4}$ -Hydroxyalkyl- oder Arylgruppen substituiert sein kann, steht und

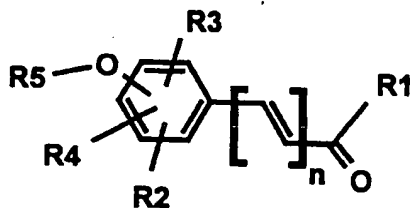
$R^{11}$  für eine  $C_{1-4}$ -Acyl-,  $C_{1-4}$ -Alkoxy-,  $C_{1-4}$ -Alkylamino-,  $C_{1-4}$ -Acylamino- oder Di- $C_{1-4}$ -alkylaminogruppe steht,

wobei die Reste  $R^{10}$  und  $R^{11}$  gemeinsam mit dem Restmolekül einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Heterocyclus aus der Reihe der Thiazolidin-2,5-dione, Thiazolidin-2-thion-5-one, Perhydropyrimidin-2,4,6-trione, Perhydropyrimidin-2-thion-4,6-dione, Cyclopentan-1,3-dione, Cyclohexan-1,3-dione, Indan-1,3-dione, 2-Pyrazolin-5-one, 1,2-Dihydro-6-hydroxy-2-hydroxypyridine, Benzothiazin-3-one oder deren Enolester bilden können,

Z für Sauerstoff, Schwefel oder die Dicyanmethylen-Gruppe steht,

und/oder von Reaktionsprodukten aus diesen Verbindungen als eine färbende Komponente in Oxidationshaarfärbemitteln.

13. Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, worin ein Färbemittel, enthaltend mindestens eine Kombination aus aromatischen Aldehyden bzw. Ketonen mit der Formel I,



(I)

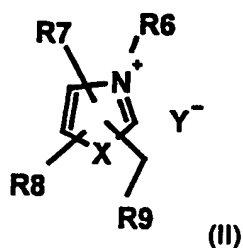
in der  $R^1$  ein Wasserstoffatom, eine  $C_{1-4}$ -Alkyl- oder eine Arylgruppe ist,

$R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine  $C_{1-4}$ -Alkylgruppe, ein Halogenatom, eine Hydroxy-,  $C_{1-4}$ -Alkoxy- oder Nitrogruppe bedeuten und zwei dieser Gruppen auch für einen ankondensierten aromatischen Ring stehen können,

$R^5$  ein Wasserstoffatom, eine  $C_{1-4}$ -Alkyl-,  $C_{2-4}$ -Hydroxyalkyl-,  $C_{1-4}$ -Alkenyl- oder Arylgruppe bedeutet oder gemeinsam mit  $R^2$ ,  $R^3$  oder  $R^4$  einen ankondensierten fünf- bis siebengliedrigen heterocyclischen Ring bildet, oder gemeinsam mit dem Sauerstoffatom eine Olatgruppe bildet, deren negative Ladung durch ein Alkali- oder Ammoniumion ausgeglichen ist, und

$n$  für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

und CH-aktiven Verbindungen mit den Formeln II und/oder III,



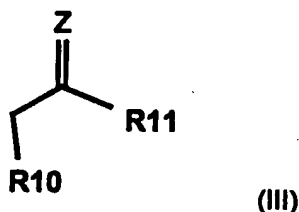
in der  $R^8$  eine  $C_{1-10}$ -Alkyl-,  $C_{2-4}$ -Alkenyl-,  $C_{2-4}$ -Hydroxyalkyl-,  $C_{2-4}$ -Carboxyalkyl-,  $C_{2-4}$ -Sulfoalkyl- oder Aralkylgruppe ist,

$R^7$  und  $R^8$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine  $C_{1-4}$ -Alkylgruppe, ein Halogenatom, eine Hydroxy-,  $C_{1-4}$ -Alkoxy- oder Nitrogruppe bedeuten oder zusammen einen ankondensierten aromatischen Ring bilden,

$R^9$  ein Wasserstoffatom, eine  $C_{1-4}$ -Alkyl- oder eine Arylgruppe,

$X$  ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, die Gruppe  $-CH=CH-$  oder  $>N-R^{12}$ , in der  $R^{12}$  für eine  $C_{1-4}$ -Alkyl-,  $C_{2-4}$ -Carboxyalkyl-,  $C_{2-4}$ -Sulfoalkyl-,  $C_{2-4}$ -Sulfoxyalkyl-,  $C_{2-4}$ -Hydroxyalkyl- oder Aralkylgruppe stehen, ist und

$Y^-$  für ein Anion steht, das ausgewählt ist aus Halogenid,  $C_{1-4}$ -Alkylsulfat,  $C_{1-4}$ -Alkylsulfonat, Arensulfonat,  $C_{1-4}$ -Perfluoralkylsulfat, Tetrafluorborat, Perhalogenat, Sulfat, Hydrogensulfat oder Carboxylat,



in der  $R^{10}$  für eine  $C_{1-4}$ -Acylgruppe, Aroyl-,  $C_{1-4}$ -Alkylsulfonyl-,  $C_{1-4}$ -Alkylsulfinyl-,  $C_{1-4}$ -Alkylamino-, Di- $C_{1-4}$ -Alkylamino-, Vinylcarbonyl-, Methinimino-, Nitril, Ester- oder Carbonsäureamidgruppe, die ggf. durch  $C_{1-4}$ -Alkyl-,  $C_{2-4}$ -Hydroxyalkyl- oder Arylgruppen substituiert sein kann, steht und

$R^{11}$  für eine  $C_{1-4}$ -Acyl-,  $C_{1-4}$ -Alkoxy-,  $C_{1-4}$ -Alkylamino-,  $C_{1-4}$ -Acylamino- oder Di- $C_{1-4}$ -alkylaminogruppe steht,

wobei die Reste  $R^{10}$  und  $R^{11}$  gemeinsam mit dem Restmolekül einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Heterocyclus aus der Reihe der Thiazolidin-2,5-dione, Thiazolidin-2-thion-5-one, Perhydropyrimidin-2,4,6-trione, Perhydropyrimidin-2-thion-4,6-dione, Cyclopentan-1,3-dione, Cyclohexan-1,3-dione, Indan-1,3-dione, 2-Pyrazolin-5-one, 1,2-Dihydro-6-hydroxy-2-hydroxypyridine, Benzothiazin-3-one oder deren Enolester bilden können,

Z für Sauerstoff, Schwefel oder die Dicyanmethylen-Gruppe steht,

und/oder Reaktionsprodukte aus diesen Verbindungen sowie übliche kosmetische Inhaltsstoffe, auf die keratinhaltigen Fasern aufgebracht, einige Zeit, üblicherweise ca. 30 Minuten, auf der Faser belassen und anschließend wieder ausgespült oder mit einem Shampoo ausgewaschen wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/10125

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 00 38639 A (ANDREAN HERVE ;OREAL (FR); LAGRANGE ALAIN (FR)) 6 July 2000 (2000-07-06) page 1, line 10 -page 2, line 25 page 4, line 32 -page 6, line 26 page 9, line 19 -page 11, line 13 ---	1-3,6-13
P,X	WO 00 33799 A (MUELLER CATHERINE ;HAYOZ ANDRE (CH); GOETTEL OTTO (CH); KUNZ MANUE) 15 June 2000 (2000-06-15) page 3, line 1 -page 8, line 7 ---	1-3,6-13
P,X	WO 00 15183 A (HENKEL KGAA ;HOEFFKES HORST (DE); MOELLER HINRICH (DE)) 23 March 2000 (2000-03-23) page 2, paragraph 5 -page 4, paragraph 4 page 8, paragraph 2 --- -/--	1-3,6-13

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 February 2001

Date of mailing of the international search report

30 April 2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Simon, F



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/10125

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 00 38634 A (OBERKOBUSCH DORIS ;HENKEL KGAA (DE); HOFFKES HORST (DE); MOELLER) 6 July 2000 (2000-07-06) page 3, paragraph 3 -page 5, paragraph 4 page 9, paragraph 3 ---	1-3,6-13
X	EP 0 873 745 A (HENKEL KGAA) 28 October 1998 (1998-10-28) claims 1-3 page 3, line 24 - line 57 page 5, line 49 - line 53 ---	1-3,6-13
A	US 5 199 954 A (SCHULTZ THOMAS M ET AL) 6 April 1993 (1993-04-06) column 3 -column 4; table II ---	1-3,6-13
A	US 4 391 603 A (ROSENBAUM GEORGES ET AL) 5 July 1983 (1983-07-05) column 1, line 7 -column 2, line 21 examples 11-21 ---	1-3,6-13
A	EP 0 820 759 A (HENKEL KGAA) 28 January 1998 (1998-01-28) page 1, line 49 - line 52 page 3, line 32 - line 35 claim 1 -----	1-3,6-13

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP00/10125

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-3, 6-11, 12, 13 (partly)

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

**ADDITIONAL MATTER PCT/ISA/210**

**International application No.**

**PCT/EP00/10125**

The international search authority has established that this international application contains multiple inventions, as follows:

**1. Claims: 1-3, 6-11, 12, 13 (partly)**

Agent, containing a combination of aromatic aldehydes or ketones of formula I and CH-active compounds of formula II and the corresponding use and method.

**2. Claim: 1, 2, 4, 6-11, 12, 13 (partly)**

Agent, containing a combination of aromatic aldehydes or ketones of formula I and CH-active compounds of formula II and the corresponding use and method.

**3. Claims: 1-3, 5, 7-11, 12, 13 (partly)**

Agent, containing the reaction product from aromatic aldehydes or ketones of formula I and CH-active compounds of formula II and the corresponding use and method.

**4. Claims: 1-2, 4, 5, 7-11, 12, 13 (partly)**

Agent, containing the reaction product from aromatic aldehydes or ketones of formula I and CH-active compounds of formula III and the corresponding use and method (in so far as not included in invention 3).

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT, EP 00/10125

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0038639 A	06-07-2000	FR 2787707 A EP 1056434 A	30-06-2000 06-12-2000
WO 0033799 A	15-06-2000	DE 19856342 A DE 29908464 U DE 19933313 A DE 19934283 A BR 9907694 A EP 1054657 A	08-06-2000 12-08-1999 18-01-2001 25-01-2001 14-11-2000 29-11-2000
WO 0015183 A	23-03-2000	DE 19842070 A AU 5745499 A	16-03-2000 03-04-2000
WO 0038634 A	06-07-2000	DE 19859810 A AU 1978900 A	29-06-2000 31-07-2000
EP 0873745 A	28-10-1998	DE 19717222 A	29-10-1998
US 5199954 A	06-04-1993	NONE	
US 4391603 A	05-07-1983	FR 2480599 A BE 888454 A CA 1177606 A CH 649213 A DE 3115537 A GB 2075560 A,B IT 1146745 B JP 1623017 C JP 2043723 B JP 57031606 A	23-10-1981 16-10-1981 13-11-1984 15-05-1985 28-01-1982 18-11-1981 19-11-1986 25-10-1991 01-10-1990 20-02-1982
EP 0820759 A	28-01-1998	DE 19630275 A	29-01-1998

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC, EP 00/10125

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A61K/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 00 38639 A (ANDREAN HERVE ;OREAL (FR); LAGRANGE ALAIN (FR)) 6. Juli 2000 (2000-07-06) Seite 1, Zeile 10 -Seite 2, Zeile 25 Seite 4, Zeile 32 -Seite 6, Zeile 26 Seite 9, Zeile 19 -Seite 11, Zeile 13 ---	1-3,6-13
P,X	WO 00 33799 A (MUELLER CATHERINE ;HAYOZ ANDRE (CH); GOETTEL OTTO (CH); KUNZ MANUE) 15. Juni 2000 (2000-06-15) Seite 3, Zeile 1 -Seite 8, Zeile 7 ---	1-3,6-13
P,X	WO 00 15183 A (HENKEL KGAA ;HOEFFKES HORST (DE); MOELLER HINRICH (DE)) 23. März 2000 (2000-03-23) Seite 2, Absatz 5 -Seite 4, Absatz 4 Seite 8, Absatz 2 --- -/--	1-3,6-13



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"a" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Februar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30 April 2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Simon, F

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 00 38634 A (OBERKOBUSCH DORIS ;HENKEL KGAA (DE); HOFFKES HORST (DE); MOELLER) 6. Juli 2000 (2000-07-06) Seite 3, Absatz 3 -Seite 5, Absatz 4 Seite 9, Absatz 3 ---	1-3,6-13
X	EP 0 873 745 A (HENKEL KGAA) 28. Oktober 1998 (1998-10-28) Ansprüche 1-3 Seite 3, Zeile 24 - Zeile 57 Seite 5, Zeile 49 - Zeile 53 ---	1-3,6-13
A	US 5 199 954 A (SCHULTZ THOMAS M ET AL) 6. April 1993 (1993-04-06) Spalte 3 -Spalte 4; Tabelle II ---	1-3,6-13
A	US 4 391 603 A (ROSENBAUM GEORGES ET AL) 5. Juli 1983 (1983-07-05) Spalte 1, Zeile 7 -Spalte 2, Zeile 21 Beispiele 11-21 ---	1-3,6-13
A	EP 0 820 759 A (HENKEL KGAA) 28. Januar 1998 (1998-01-28) Seite 1, Zeile 49 - Zeile 52 Seite 3, Zeile 32 - Zeile 35 Anspruch 1 -----	1-3,6-13

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 00/10125

## Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_  
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich \_\_\_\_\_
2. ☐ Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_  
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich \_\_\_\_\_
3. ☐ Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

## Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_
4. ☒ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der Internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:  
1 - 3, 6 - 11, 12, 13 (teilweise)

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

## WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-3,6-11,12,13 (teilweise)

Mittel, enthaltend eine Kombination aus aromatischen Aldehyden bzw. Ketonen mit der Formel I und CH-aktiven Verbindungen mit der Formel II, sowie die entsprechenden Verwendung und Verfahren.

2. Ansprüche: 1,2,4,6-11,12,13 (teilweise)

Mittel, enthaltend eine Kombination aus aromatischen Aldehyden bzw. Ketonen mit der Formel I und CH-aktiven Verbindungen mit der Formel III, sowie die entsprechenden Verwendung und Verfahren.

3. Ansprüche: 1-3,5,7-11,12,13 (teilweise)

Mittel, enthaltend die Reaktionsprodukte aus aromatischen Aldehyden bzw. Ketonen mit der Formel I und CH-aktiven Verbindungen mit der Formel II, sowie die entsprechenden Verwendung und Verfahren.

4. Ansprüche: 1-2,4,5,7-11,12,13 (teilweise)

Mittel, enthaltend die Reaktionsprodukte aus aromatischen Aldehyden bzw. Ketonen mit der Formel I und CH-aktiven Verbindungen mit der Formel III, sowie die entsprechenden Verwendung und Verfahren (insofern nicht in Erfindung 3 enthalten).



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT, EP 00/10125

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0038639 A	06-07-2000	FR 2787707 A EP 1056434 A	30-06-2000 06-12-2000
WO 0033799 A	15-06-2000	DE 19856342 A DE 29908464 U DE 19933313 A DE 19934283 A BR 9907694 A EP 1054657 A	08-06-2000 12-08-1999 18-01-2001 25-01-2001 14-11-2000 29-11-2000
WO 0015183 A	23-03-2000	DE 19842070 A AU 5745499 A	16-03-2000 03-04-2000
WO 0038634 A	06-07-2000	DE 19859810 A AU 1978900 A	29-06-2000 31-07-2000
EP 0873745 A	28-10-1998	DE 19717222 A	29-10-1998
US 5199954 A	06-04-1993	KEINE	
US 4391603 A	05-07-1983	FR 2480599 A BE 888454 A CA 1177606 A CH 649213 A DE 3115537 A GB 2075560 A,B IT 1146745 B JP 1623017 C JP 2043723 B JP 57031606 A	23-10-1981 16-10-1981 13-11-1984 15-05-1985 28-01-1982 18-11-1981 19-11-1986 25-10-1991 01-10-1990 20-02-1982
EP 0820759 A	28-01-1998	DE 19630275 A	29-01-1998